

Розробка методу виробництва аміаку для безвуглецевої енергетики

С. О. Жадан, Є. Б. Шаповалов, Р. А. Тарасенко, А. І. Салюк

Аміак має великі перспективи в контексті переходу до безвуглецевої енергетики. Його можна використовувати як паливо в газових турбінах, паливних елементах, двигунах внутрішнього згоряння і спалювати разом з вугіллям. Однак промислове виробництво аміаку базується на процесі Габера-Боша, який передбачає використання природного газу та вугілля, що у такому випадку не робить його дійсно безвуглецевим рішенням. У цьому дослідженні пропонується метод виробництва аміаку, який є екологічно чистим і не потребує використання викопного палива. Він базується на підході до регулювання концентрації амонійного азоту в біогазовому реакторі і полягає у сорбції аміаку з газової фази розчином моноамонійфосфату, одержанні діамонійфосфату та подальшому його нагріванні з виділенням аміаку. Розглянуто фактори, які впливають на вилучення аміаку з відходів, досліджено вплив температури на виділення аміаку з розчину діамонійфосфату, а також оцінена енергетична ефективність методу. Зі збільшенням температури збільшувалась і ступінь аміаку та ступінь регенерації сорбенту. У лабораторних умовах було витрачено 111 Дж/г аміаку енергії. Чим вище концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ у розчині, тим менше енергії потрібно для отримання одиниці маси аміаку. Загальна кількість аміаку, що виділяється, відрізняється залежно від температури. Регенерація сорбенту може бути здійснена з використанням теплової енергії, отриманої на когенераційній установці. Проведено оцінку можливості застосування даного методу для виробництва аміаку в промисловому масштабі шляхом аналізу шляхів застосування аміаку як палива. Потенціал виробництва аміаку в основних галузях тваринництва у Європі і США становить до 11482651,15 і 11582169,5 тонн в рік, відповідно. Використання даного рішення також дозволяє збільшити ефективність виробництва біогазу з відходів з високим вмістом азоту. Запропонований метод виробництва аміаку потенційно може посприяти розвитку безвуглецевої енергетики.

Ключові слова: виробництво аміаку, безвуглецева енергетика, метанова ферментація, амонійний азот, фосфати амонію.

1. Вступ

Велика увага у всьому світі спрямована на скорочення викидів CO_2 для запобігання негативним наслідкам глобального потепління. Європейський Союз вирішив поставити собі за мету скоротити викиди парникових газів до 2030 року щонайменше на 55 % порівняно з рівнями 1990 року [1, 2]. У 2019 році Європейська Комісія оголосила про плани скорегувати економічний курс ЄС для створення кліматно- і вуглецево-нейтрального простору в Європі до 2050 року [3, 4].

Більшість країн визначили цілі щодо майбутніх скорочень викидів парникових газів. Наприклад, уряд Японії визначив внески на національному рівні (INDC) на рівні 26,0 % скорочення у викидах парникових газів до 2030 фінансового року порівняно із звітними викидами у 2013 фінансовому році [5]. Уряд Японії також поставив собі довгострокову мету скоротити викиди парникових газів на 80 % до 2050 фінансового року [6]. Німеччина планує до 2050 року скоротити викиди парникових газів на 80–95 % від рівня 1990 року [7]; Великобританія – на 80 % [8]; Японія, Франція та Канада – на 73–78 %; і Росія на 48 % [9].

За оцінками ООН, на міста перепадає до 70 % глобальних антропогенних викидів парникових газів [10]. У зв'язку з цим більше 100 міст оголосили про намір стати вуглецево-нейтральними до 2050 р.. Деякі з них хочуть досягти мети раніше: Стокгольм до 2040 р., Копенгаген до 2025 р. та Ліверпуль до 2020 р. [8].

Американська Apple Inc. оголосила про мету скоротити загальні викиди вуглекислого газу до нуля у всьому ланцюжку поставок та виробництва до 2030 року. Корпорація Microsoft повідомила, що має намір досягти негативного рівня викидів до 2030 року, а до 2050 року повністю ліквідувати наслідки викидів вуглекислого газу за весь час з моменту заснування компанії в 1975 р. [11].

Скорочення викидів CO_2 в атмосферу пов'язане з переходом до безвуглецевої енергетики. Це включає використання палива, такого як водень та аміак [12]. Використання останнього має ряд серйозних переваг. Однак, недоліком аміаку є викиди парникових газів при його виробництві. Для того, щоб використання аміаку стало справді безвуглецевим рішенням, необхідно розробити метод його виробництва, що не передбачає використання викопного палива.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Виробництво аміаку здійснюється за допомогою так званого процесу Габера-Боша [12], який був винайдений німецьким хіміком і лауреатом Нобелівської премії Фріцем Габером на початку 20-го століття [13]. Процес базується на синтезі аміаку з азоту та водню при температурах 380–450 °C та тиску 250 атм з використанням залізного каталізатора [14].

Використання процесу Габера-Боша негативно впливає на навколишнє середовище. Для його здійснення потрібен водень, який видаляється з природного газу або вугілля в результаті реакції з використанням стисненої перегрітої пари. При цьому утворюється вуглекислий газ, що становить приблизно половину викидів загального процесу. Друга вихідна сировина, азот, легко відокремлюється від повітря, яке на 78 % з нього складається. Але створення тиску, необхідного для злиття водню та азоту в реакторах, споживає більше викопного палива, а значить, утворюється більше вуглекислого газу [15]. Велика кількість аміаку, виробленого таким чином у всьому світі (понад 235 млн. тонн), обумовлює 1–2 % світового споживання енергії та спричиняє близько 450 млн. тонн викидів CO_2 на рік. Це приблизно 1 % усіх антропогенних викидів та більше, ніж будь-яка інша промислова хімічна реакція [13]. Причиною цього можуть бути об'єктивні труднощі, пов'язані з відсутністю альтернатив виробництва, а оптимізація процесу Габера-Боша не вирішить проблему принципово, що робить проведення таких досліджень недоцільними.

Варіантом подолання відповідних труднощів може бути отримання аміаку із відходів у процесі їх розкладу. У дослідженнях з анаеробної переробки відходів птахівництва [16] повідомляється про те, що високий вміст азоту часто викликає проблеми, пов'язані з токсичністю його для анаеробних мікроорганізмів. Вилучення азоту та перетворення його у форму аміаку забезпечить одночасно і отримання корисного продукту і забезпечить інтенсифікацію процесу анаеробної переробки продукції тваринництва. Попередньо, такого підходу не було запропоновано. Наприклад, у роботі [17] використовували сульфатну кислоту, сорбція якою до аміаку призводила до утворення сульфатів амонію та у роботі [18] залізовмісну глину. Інші методи передбачали продування повітрям [19], азотом [20], вакуумування [21], рециркуляцію біогазу та вилученням азоту сорбцією кислотою [21] або додавання мінералів [22]. Використання сульфатної кислоти та запропонована технологія отримання зниження вмісту аміаку не передбачала подальшого отримання аміаку із сульфатів амонію. Продування азотом та вакуумування є досить енергозатратними методами вилучення аміаку, що потребує додаткового дослідження економічної привабливості. Окрім того, вони не передбачали отримання аміаку у вигляді придатного до використання як енергоносія. Рециркуляція газу також є енергозатратною, а сорбція аміаку сульфатною кислотою також не передбачала отримання аміаку у формі придатній для використання його як енергоносія. Додавання мінералів вельо призводило до сорбції аміаку цими мінералами, вилучення із яких аміаку не передбачалось. Таким чином, інші підходи отримання аміаку в процесі анаеробної ферментації не передбачали отримання аміаку у формах придатних для використання його як безвуглецевого палива. Усі ці методи є ефективними щодо регулювання вмісту азоту у біореакторі при розкладі відходів тваринництва, однак, вони не дозволяли забезпечувати отримання аміаку у вигляді придатного для його використання його як палива.

Все це дозволяє стверджувати, що доцільним є проведення дослідження, присвяченого отриманню аміаку із відходів тваринництва як для безвуглецевої енергетики.

3. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження є було запропонувати метод виробництва аміаку, який є екологічно чистим, енергоефективним та не передбачає використання викопного палива, що потенційно сприятиме розвитку безвуглецевої енергетики. Це дасть можливість отримувати аміак дешевим та безвуглецевим способом, що забезпечить розвиток аміачної енергетики.

Для досягнення мети було поставлено наступні завдання:

- розглянути метод контролю концентрації амонійного азоту (AA) в біогазовому реакторі, який планується взяти за основу;
- адаптувати метод контролю концентрації амонійного азоту для виробництва аміаку;
- оцінити енергоефективність запропонованого методу виробництва аміаку;
- оцінити потенціал виробництва аміаку новим методом
- провести аналіз способів використання виробленого аміаку.

4. Матеріали і методи дослідження

Кінетику виділення аміаку з розчину діамонійфосфату (ДАФ), при нагріванні до різних температур досліджували за допомогою установки, зображеної на рис. 1.

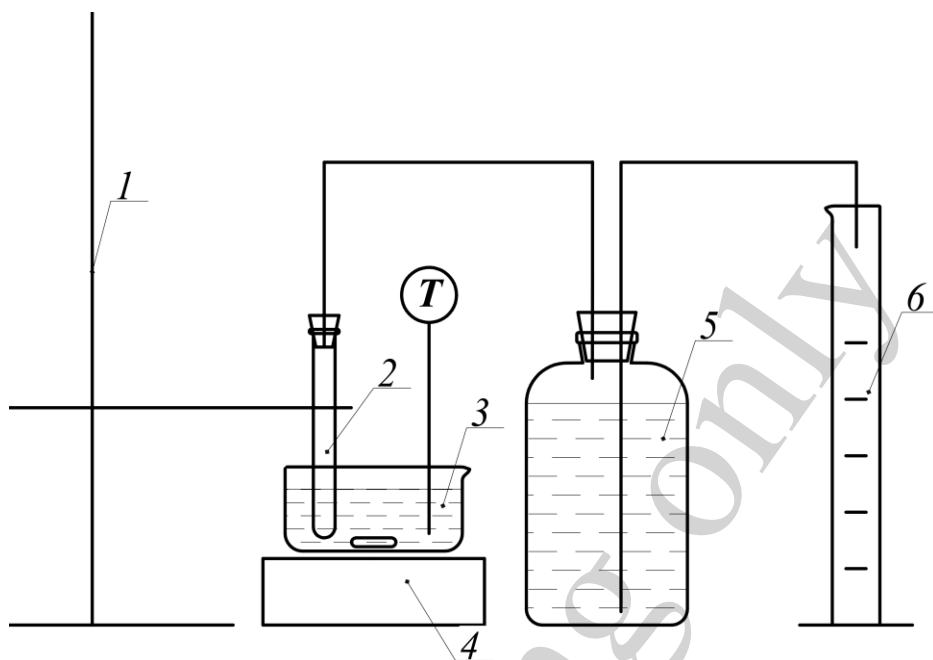


Рис. 1. Установка для дослідження кінетики виділення аміаку при нагріванні розчину діамонійфосфату: 1 – лабораторний штатив; 2 – пробірка з розчином діамонійфосфату; 3 – кристалізатор з водою; 4 – магнітна мішалка з підігрівом; 5 – бутель з насиченим розчином хлориду натрію; 6 – мірний циліндр

Пробірку з розчином ДАФ 2 занурювали в кристалізатор з нагрітою водою 3 і закріплювали в лабораторному штативі 1. Кристалізатор 3 поміщали на магнітну мішалку 4. Вона забезпечувала нагрівання води та однакове значення температури у всьому її шарі. Температуру води в кристалізаторі контролювали за допомогою цифрового термометра. Аміак, що виділявся під час нагрівання, потрапляв у бутель, наповнений насиченим розчином хлориду натрію 5. У такому випадку рідина під тиском, що створювався газом, надходила у мірний циліндр 6. Розчин солі використовувався для запобігання розчиненню аміаку у воді. Кількість розчину хлориду натрію в мірному циліндрі 6 використовували для оцінки об'єму аміаку, що виділився в результаті нагрівання. Кількість енергії, необхідної для отримання аміаку шляхом нагрівання ДАФ, визначали на установці, зображеній на рис. 2.

Скляна трубка, посередині якої була інша скляна трубка з розчином ДАФ 4, була закріплена в лабораторному штативі 1. Нагрівальний дріт 2 був намотаний навколо внутрішньої трубки 4. Зовнішня трубка була обернена теплоізоляцією 3. Розчин нагрівали за допомогою нагрівального дроту 2, напруга на який подавалася від лабораторного блока живлення 5. Напругу та струм вимірювали за допомогою вольтметра та амперметра, вбудованих в блок живлен-

ня 5. Контролювали температуру розчину у скляній трубці 4 за допомогою цифрового термометра. Враховуючи значення напруги, силу струму та час нагрівання, було визначено кількість енергії, витраченої на виробництво аміаку.

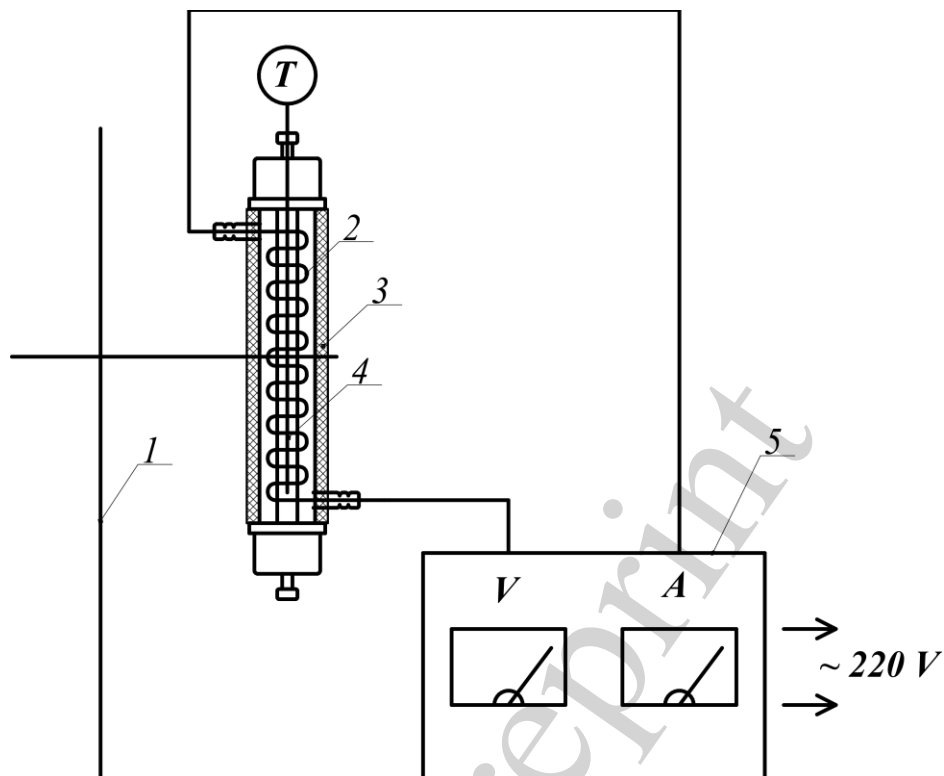


Рис. 2. Установка для оцінки кількості енергії, необхідної для отримання аміаку: 1 – лабораторний штатив; 2 – нагрівальний дріт; 3 – теплоізоляція; 4 – скляна трубка з розчином діамонійфосфату; 5 – лабораторний блок живлення

5. Результати розробки методу виробництва аміаку

5. 1. Метод контролю концентрації амонійного азоту в біогазовому реакторі

Запропонована технологія виробництва аміаку базується на раніше розробленому методі контролю концентрації амонійного азоту (АА) безпосередньо в біогазовому реакторі (БР) [23].

Суть розробленого методу полягає у видаленні АА з рідкої фази шляхом сорбції аміаку з газової фази нелетким сорбентом, який знаходиться безпосередньо в апараті, але не контактує з субстратом [23].

Як сорбент було запропоновано використовувати розчин фосфорної кислоти (ФК), оскільки, вона може реагувати з аміаком, є нелеткою, і в результаті реакції утворюється продукт, корисний для сільського господарства (фосфати амонію) [24].

В залежності від кількості аміаку, яка взаємодіє з ФК, утворюються різні продукти реакції: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Моноамонійфосфат (МАФ) та ДАФ мають практичне значення [25]. Амоній ортофосфат $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ не має ніякого практичного застосування. Виходячи з цього, заміну сорбенту здійснюють з утворенням МАФ (рис. 3) або ДАФ (рис. 4).

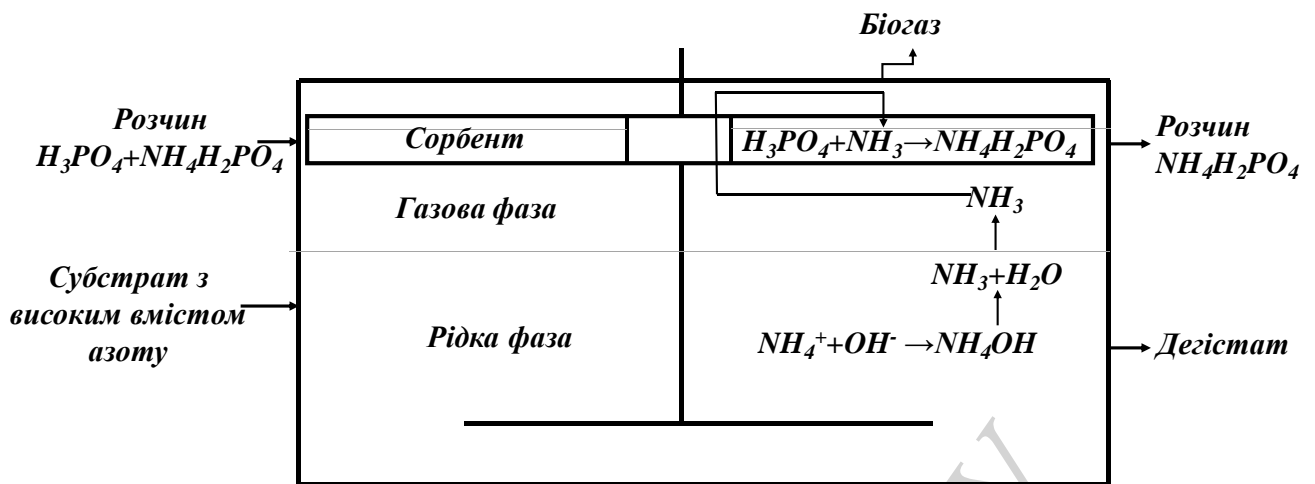


Рис. 3. Регулювання концентрації амонійного азоту у біогазовому реакторі шляхом сорбції аміаку з газової фази і отримання розчину моноамонійфосфату

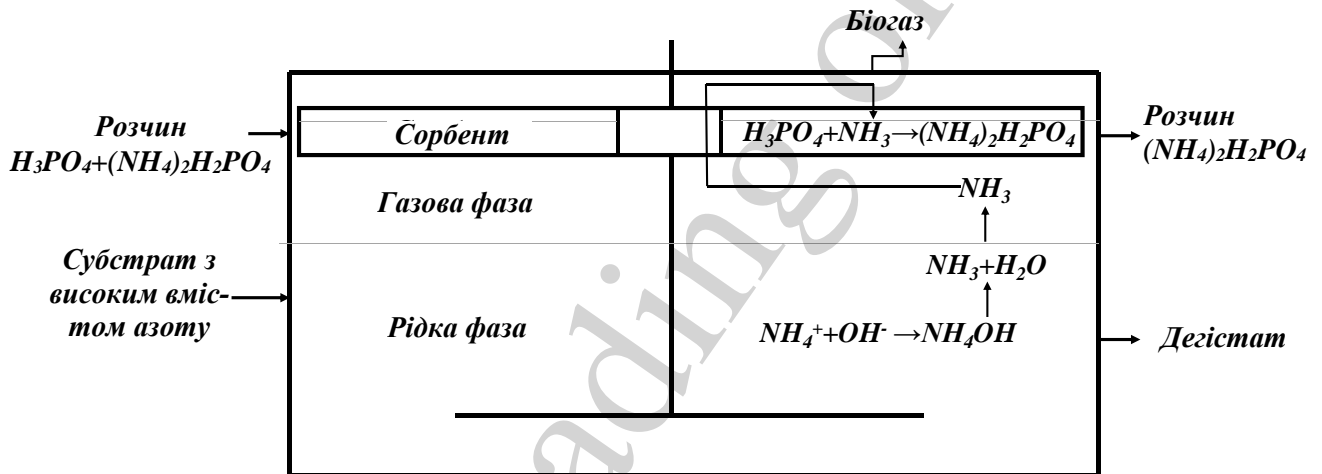


Рис. 4. Регулювання концентрації амонійного азоту у біогазовому реакторі шляхом сорбції аміаку з газової фази і отримання розчину діамонійфосфату

При нейтралізації ФК до МАФ глибина видалення АА з рідкої фази БР є вищою ніж при нейтралізації до діамонійфосфату, оскільки швидкість реакції вище. При нейтралізації ФК до $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ розчин зливають при рН 4,5, а до $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – при рН 8,0.

Фосфати амонію можуть бути отримані в твердому вигляді. Після вилучення з реактора розчин, що утворився, охолоджується до температури навколишнього середовища і стає перенасиченим. За рахунок внесення затравки утворюються центри кристалізації, і відбувається виділення частини фосфатів амонію, які не можуть бути розчинені при даній температурі (табл. 1). [26, 29].

Ефективність відокремлення МАФ від розчину при охолодженні у вигляді кристалів набагато вища, ніж ДАФ (рис. 5).

Сушку $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ проводять при температурі від 100 °С до 110 °С, а $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ – при температурі від 60 °С до 70 °С. Відділену рідину можна повернути назад у реактор після додавання розчину кислоти (рис. 3, 4) [26].

Таблиця 1

Розчинність фосфатів амонію при різній температурі, г/100 г H₂O

| Речовина | Температура, °C | | | | | |
|----------|-----------------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| МАР | 22,7 | 29,5 | 37,4 | 46,4 | 56,7 | 69,0 |
| DAP | 42,9 | 62,9 | 68,9 | 75,1 | 81,8 | 89,2 |

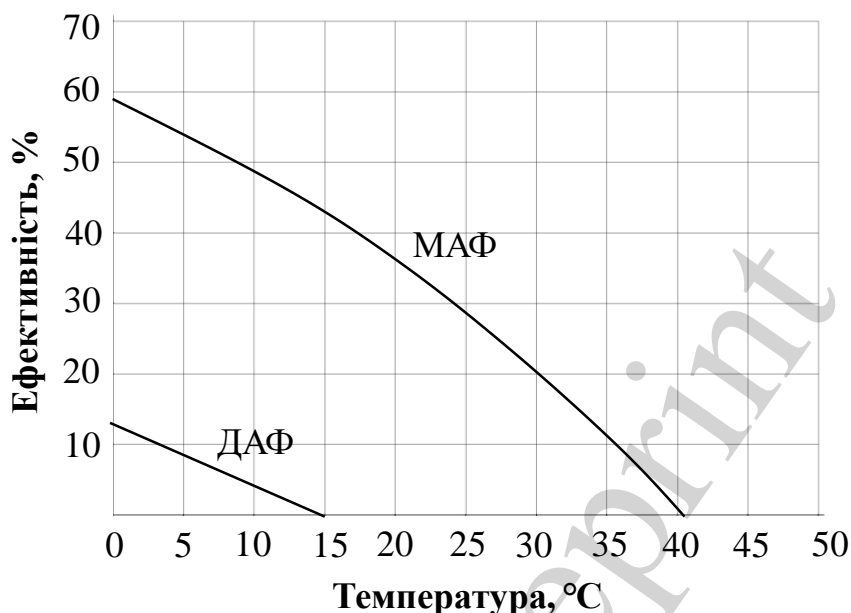


Рис. 5. Теоретична ефективність виділення фосфатів амонію з розчину при охолодженні до певної температури

Ефективність запропонованого методу контролю концентрації АА була показана на розчинах солей амонію, які моделюють субстрат з високою концентрацією інгібітора (рис. 6) [26].

Експеримент проводився наступним чином. Бутель, з 0,25 дм³ розчину хлориду амонію, підлуженого гідроксидом натрію до необхідного значення рН, поміщали в сухоповітряний термостат. Мірний стаканчик, що містить 0,05 дм³ розчину ФК, розміщали на дні бутелю. Площа контакту поверхні розчину хлориду амонію та газової фази становила 71,0 см². Площа контакту поверхні розчину ФК і газової фази становила 15,3 см². Враховуючи дані на рис. 6, сорбція проходить добре у всьому діапазоні значень рН і була найбільш інтенсивною при рН=8,5. Також ефективність запропонованого методу контролю концентрації АА була показана безпосередньо при МФ курячого посліду в напівнеперервному режимі (рис. 7) [26].

МФ курячого посліду проводили в термофільних умовах при температурі 50 °C. HRT у БР становив 10 днів, а вологість субстрату – 90 %. Корисний об'єм біогазових реакторів був 2 дм³. Вміст апарату перемішували за допомогою механічної мішалки зі швидкістю обертання 38,4 об/хв протягом 15 хвилин кожену годину. Концентрація ФК становила 4 моль/дм³. Площа контакту поверхні сорбенту з газовою фазою становила 0,025 м², а поверхні субстрату з газовою фазою – 0,035 м² [26].

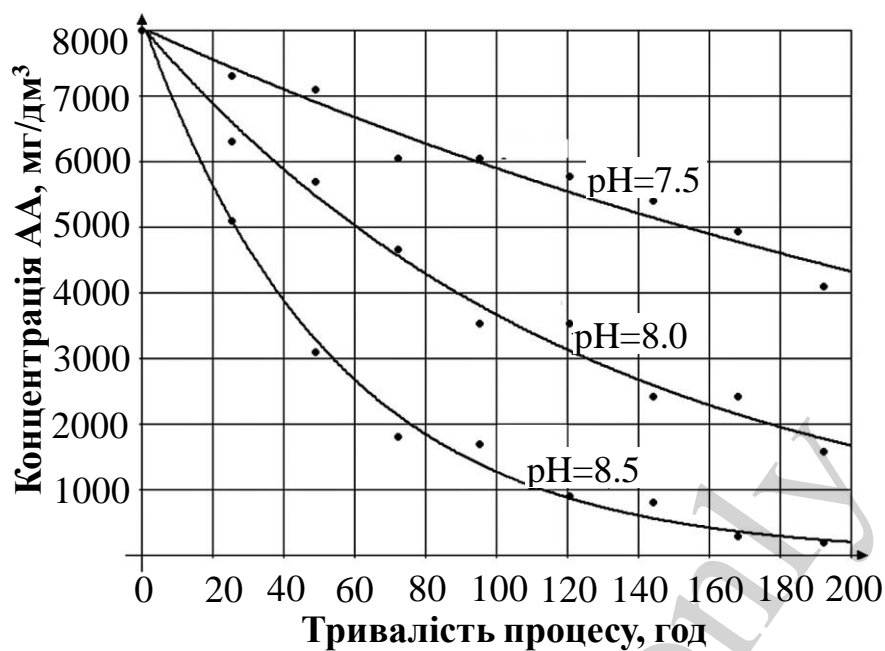


Рис. 6. Зниження концентрації амонійного азоту в розчині об'ємом 0,25 дм³ в результаті сорбції аміаку з газової фази фосфорною кислотою з концентрацією 4 моль/дм³ при різному значенні рН середовища і температурі 50 °С

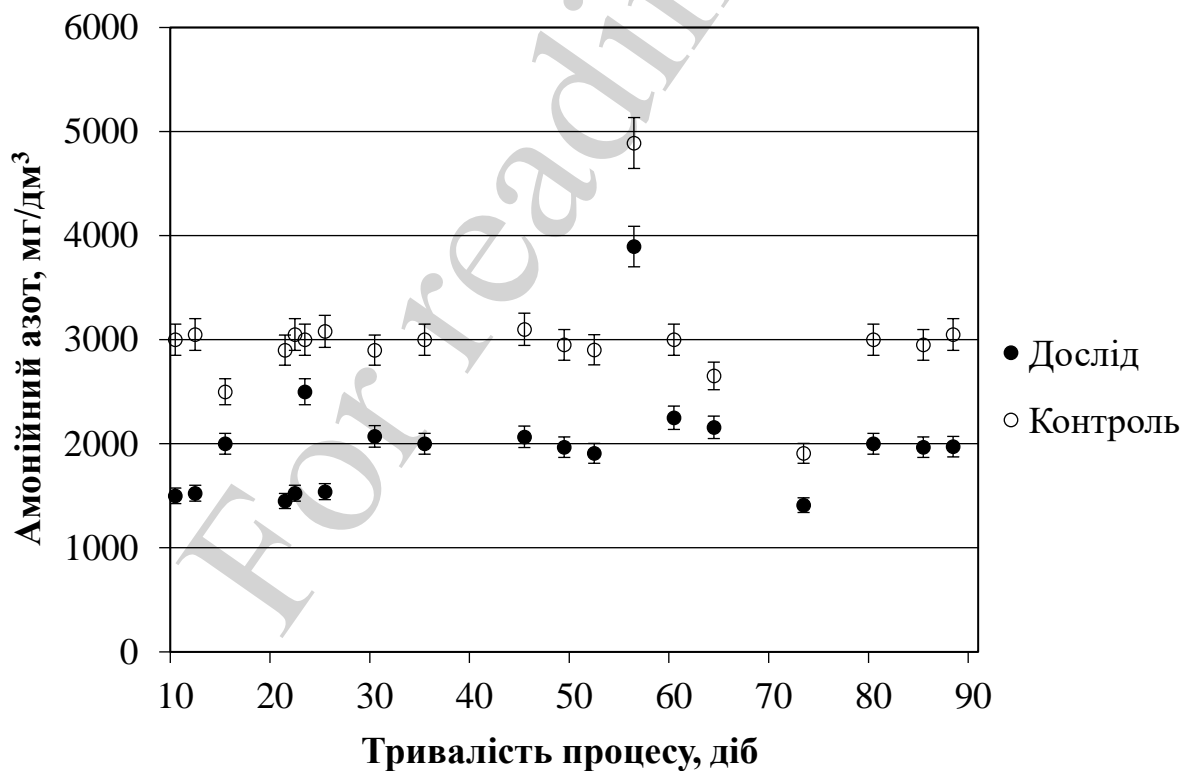


Рис. 7. Концентрація амонійного азоту у дослідному та контрольному реакторах під час експерименту

Застосування цього методу забезпечило зниження концентрації АА на 33,7 %, а вільного аміаку на 41,0 %. Водночас концентрація метану в біогазі, виробленому в дослідному апараті, була на 5 % вище, ніж у контрольному в абсолютному вимірі та на 8,3 % у відносному [26]. Також результати математичного моделювання показали, що запропонований метод є достатньо ефективним для регулювання концентрації АА в умовах рециркуляції рідкої фази (рис. 8) [27].

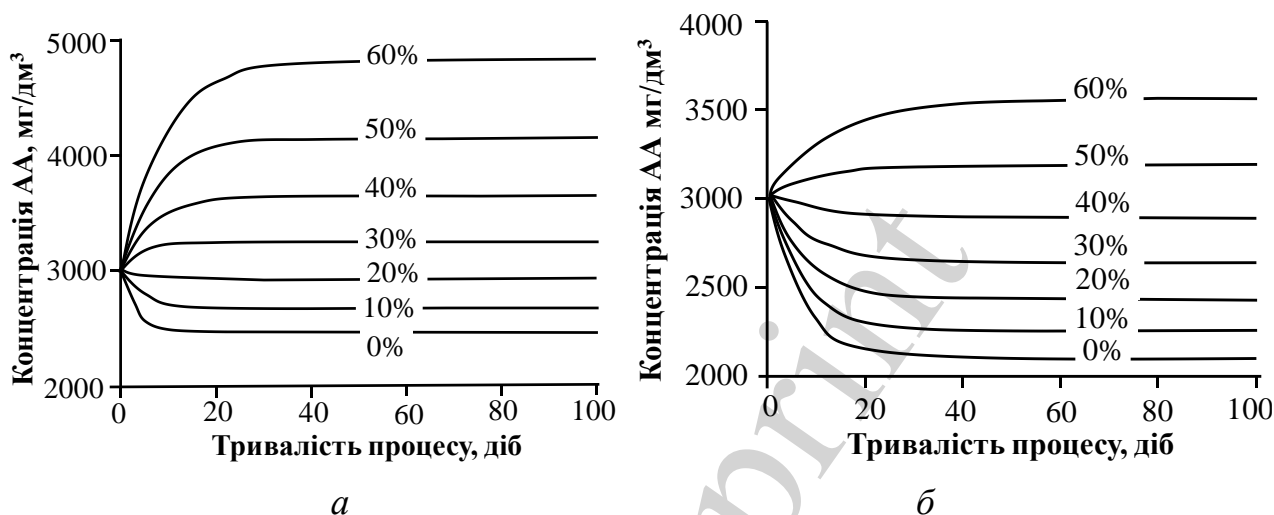


Рис. 8. Концентрація амонійного азоту у біогазовому реакторі, у якому відбувається сорбція аміаку з газової фази при рН рідкої фази 8, 0, після початку рециркуляції за різного її ступеня: *а* – при гідравлічному часі утримання 5 днів; *б* – при гідравлічному часі утримання 10 днів

Було прийнято, що процес проводиться в термофільному режимі при температурі 50 °С, вологості субстрату 90 % та HRT 5 та 10 днів. Концентрація ФК становить 4 моль/дм³. Співвідношення площі сорбенту і субстрату 1:4,6, а діаметру апарату до глибини субстрату 1:1,5. Концентрація АА у БР без видалення АА приймається рівною 3000 мг/дм³. Максимальна ступінь рециркуляції ефлюенту 60 %, показана на графіках, відповідає повному заміщенню води, що використовується для розведення курячого посліду від нативного вмісту вологи 75 % до 90 % [27]. Ступінь видалення АА може бути значно збільшений за рахунок зміни геометричних розмірів БР, збільшення площі контакту сорбенту з газовою фазою і гідравлічний час утримання (HRT) [27].

5. 2. Адаптація методу контролю концентрації амонійного азоту для виробництва аміаку

Метод контролю концентрації АА у БР у разі регенерації сорбенту можна розглядати як технологію виробництва аміаку.

Регенерація можлива, коли кінцевим продуктом сорбції є $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. При нагріванні останнього до температури вище 70 °С виділяється аміак:



У такому випадку, сорбентом в БР є $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (рис. 9).

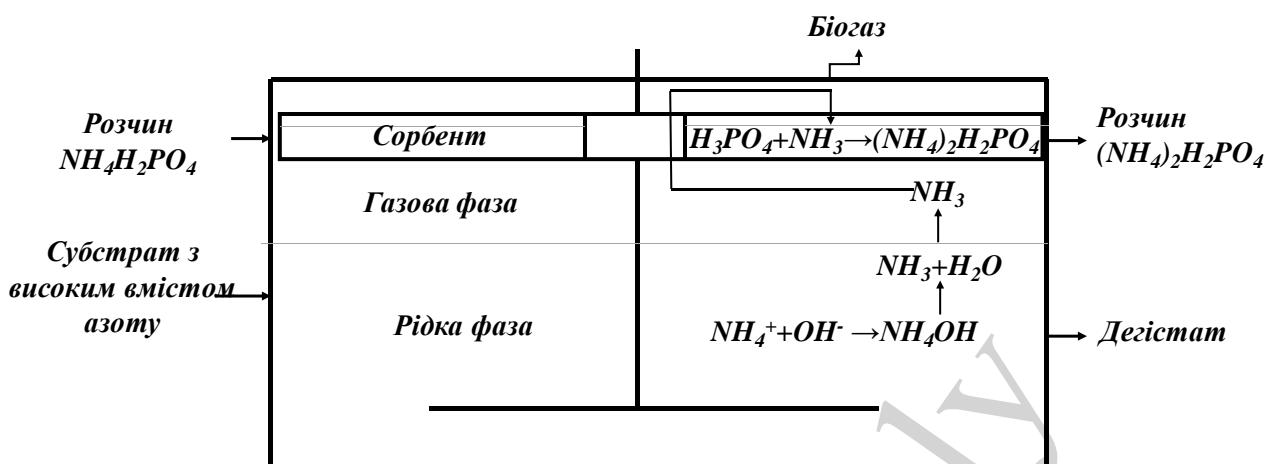


Рис. 9. Регулювання концентрації амонійного азоту у біогазовому реакторі шляхом сорбцію аміаку з газової фази розчином моноамонійфосфату

Експеримент розглядав можливість отримання аміаку шляхом нагрівання розчину та кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Було виявлено, що слід нагрівати розчин ДАФ, оскільки під час нагрівання кристалів ДАФ не спостерігалось значного виділення аміаку.

Був проведений експеримент щодо впливу температури на процес регенерації розчину сорбенту. Розкладання $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ з виділенням аміаку проводили при температурах 70, 80, 85, 90, 95 і 100 °С. Швидкість регенерації була максимальною на початку процесу і зменшувалася з часом. Вища температура обумовлювала більш високу швидкість виділення аміаку (рис. 10).

Це означає, що чим вище концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ у розчині, тим менше енергії потрібно для отримання одиниці маси аміаку. Загальна кількість аміаку, що виділилася протягом 10 хвилин регенерації сорбенту відрізняється залежно від температури (рис. 11).

Зростання температури спричинило більший вихід аміаку. Таким чином, при зростанні температури можливим є підвищення виходу аміаку як продукту, що при застосування технологій енергозбереження може бути важливим чинником при обґрунтуванні технологій.

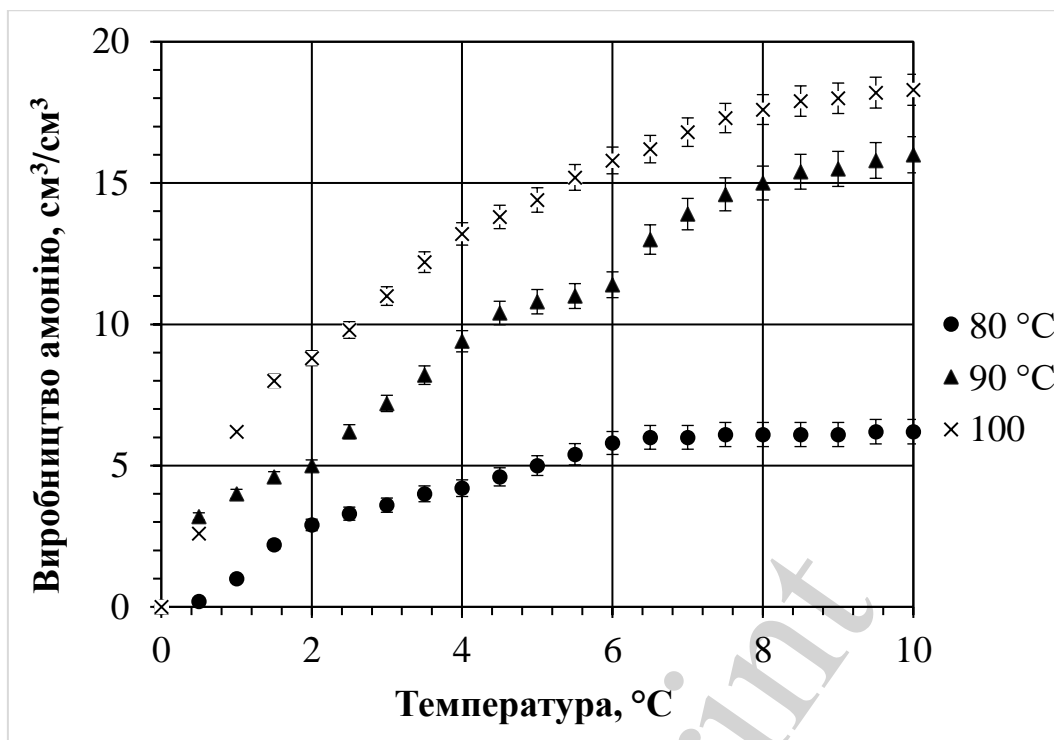


Рис. 10. Кінетика виділення аміаку з розчину діамонійфосфату при різних температурах

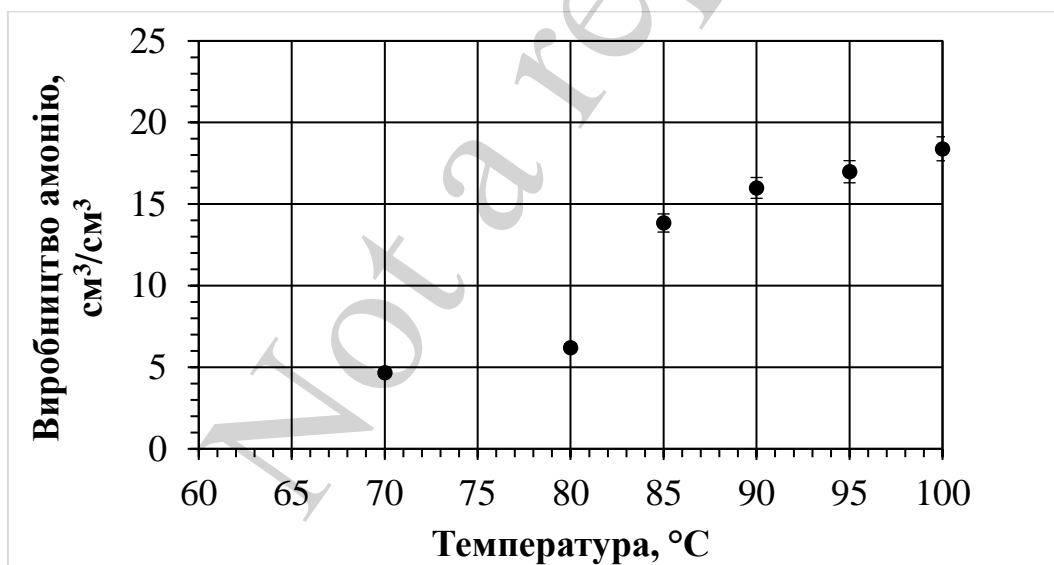


Рис. 11. Загальний вихід аміаку з розчину діамонійфосфату при різних температурах

5. 3. Енергоефективність запропонованого методу виробництва аміаку

Кількість енергії, яка необхідна для отримання тони аміаку методом Габе-ра-Боша становить 38 ГДж. У той же час, 22,5 ГДж енергії може бути отримано з однієї тонни аміаку. Таким чином, кількість енергії отримана з однієї тони аміаку значно нижче, ніж та, що була витрачена для її виробництва.

Під час регенерації розчину сорбенту в лабораторії, до припинення виходу газу, споживання енергії становило 111 ГДж/т.

Важливо відзначити, що для регенерації сорбенту можна використовувати теплову енергію, вироблену когенераційною установкою. Наприклад, на біогазовій установці, яка переробляє послід від 750 тисяч курей і зі значеннями параметрів технологічного режиму, що мав місце в експерименті, це цілком здійснено навіть при споживанні енергії 111 ГДж на тонну аміаку. За таких умов в день можна отримати 364,2 кг аміаку, на що потрібно 40,4 ГДж енергії. В цей час кількість тепла, що генерується з допомогою в когенераційної установки становить 64,1 ГДж. Також можна використовувати тепло ферментованого субстрату, який відводиться з біогазової установки.

5. 4. Потенціал виробництва аміаку новим методом

Запропонований метод виробництва аміаку може бути застосований при переробці багатьох відходів з високим вмістом азоту. До таких відходів належать: пташиний послід, свинячий гній, гній великої рогатої худоби, овечий гній, кінський гній, відходи бійні, надлишковий аеробний активний мул та ін.

Наприклад, на птахофабриці з поголів'ям 750 тис. курей-несучок за умов, що мали місце в експерименті [26], можна отримати 132 тонни аміаку на рік.

Проведено оцінку потенціалу виробництва аміаку в масштабах ЄС та США й здійснено детальний аналіз на прикладі країни із розвинутим сільким господарством. Загальна кількість поголів'я тварин є вищою у ЄС, ніж у США. Але структура тваринництва трохи відрізняється. Так, у ЄС значно більша кількість голів птахів, а у США – значно більше голів свиней. На рис. 12 показано кількість поголів'я тварин у США (а) та ЄС (б) в основних галузях тваринництва.

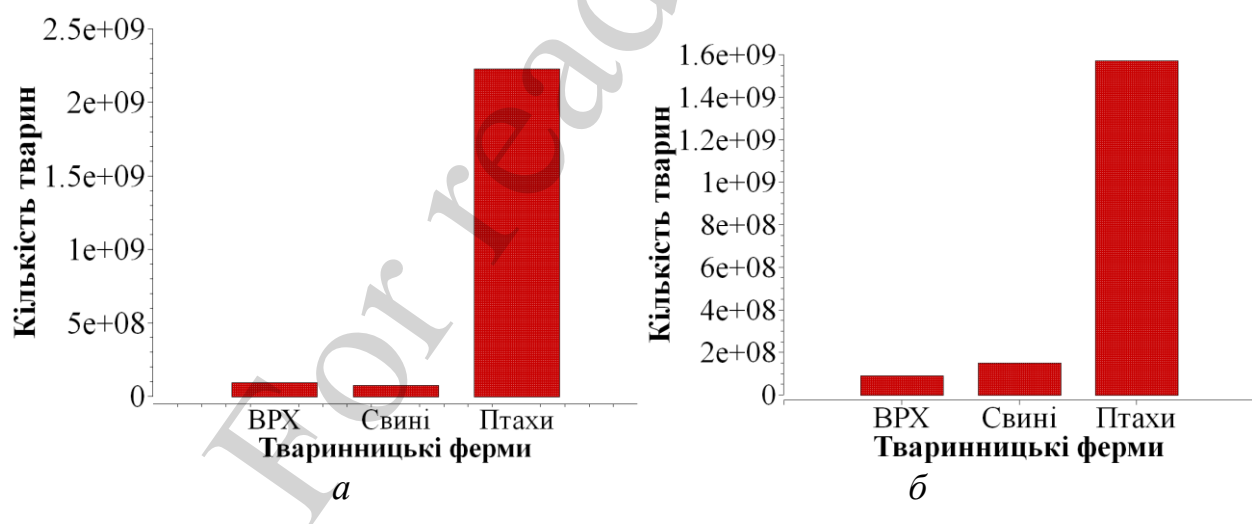


Рис. 12. Кількість поголів'я тварин по галузях тваринництва:
а – у США; б – у країнах Європи

Нижче розглянуто потенціал виробництва аміаку із відходів тваринництва у країнах ЄС та США. Для цього, використовуючи дані, наведені в табл. 2, було розраховано максимальну кількість аміаку, яку можна отримати від однієї тварини на добу (рис. 13).

Таблиця 2

Параметри відходів тваринництва, необхідні для оцінки потенціалу виробництва аміаку

| Відходи | Загальний азот, % сухої речовини [28] | Вологість, % [29] | Маса відходів від однієї тварини, кг/день [29] |
|-----------------|---------------------------------------|-------------------|--|
| Пташиний послід | 4,6 | 75 | 0,16 |
| Свинячий гній | 3,9 | 86 | 5,1 |
| Гній ВРХ | 2,6 | 86 | 55 |
| Коров'ячий гній | 2,9 | 86 | 55 |

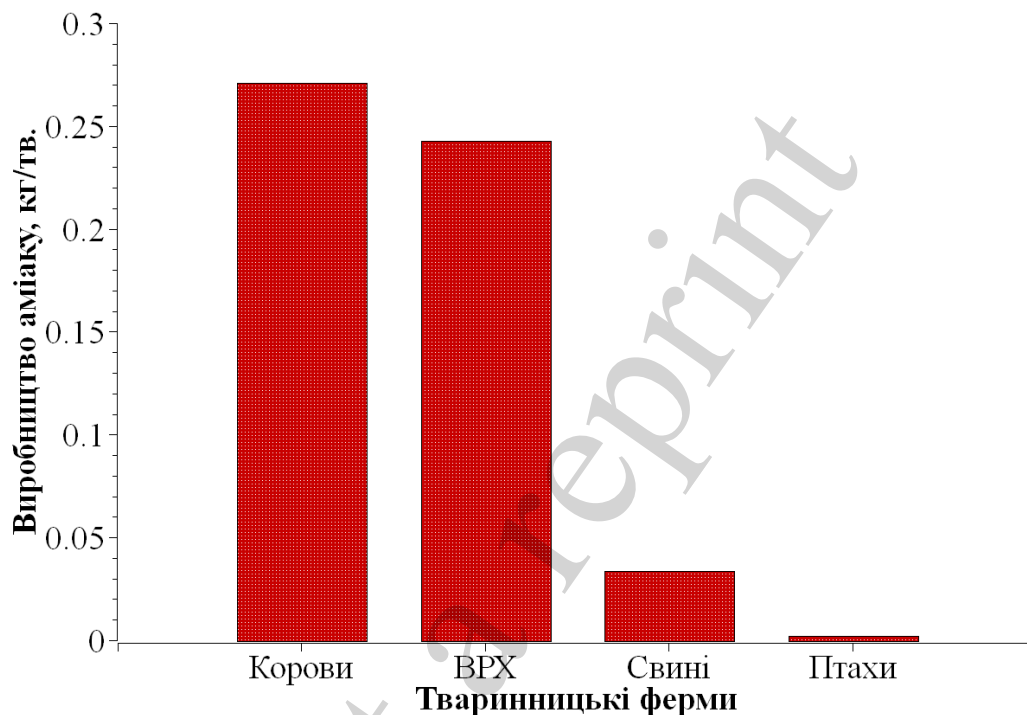


Рис. 13. Потенціал виробництва аміаку з відходів однієї тварини на добу

Найбільшу кількість аміаку можливо отримати із відходів птахівництва як у ЄС, так і у США. У країнах ЄС порівняно із США більшим потенціалом до виробництва аміаку володіють відходи свинарства, а у США порівняно із країнами ЄС – відходи ВРХ. Потенціал виробництва аміаку в країнах США та країнах Європи по галузях тваринництва показано на рис. 14.

При оцінці потенціалу виробництва аміаку враховували промислове поголів'я, а тварин, які є у домогосподарствах населення, не враховували. Це пов'язано з необхідністю мати можливість централізовано збирати відходи тваринництва у значній кількості за допомогою засобів механізації та автоматизації процесу. Найбільший потенціал для виробництва аміаку мають птиця та велика рогата худоба – 88 844 та 88 468 тон відповідно.

З точки зору вмісту енергії, рідкий аміак містить 15,6 МДж/дм³. Це на 70 % більше, ніж рідкий водень (9,1 МДж/дм³ при криогенній температурі) або майже втричі більше, ніж стиснений водень (5, 6 МДж/дм³ при 70 МПа) [30]. Це може свідчити про те, що аміак є перспективним з точки енергетики його викорис-

тання як палива порівняно з воднем. Аміак набагато дешевше зберігати протягом тривалого часу порівняно з воднем, а також транспортувати [31]. Інфраструктура для обробки і транспортування аміаку вже існує [15, 31], ланцюг поставок і правила поводження з ним вже існують [32]. Враховуючи це, можливо стверджувати, що за умови наявності дешевого методу виробництва аміаку, можливим буде використання наявної інфраструктури для імплементації технологій енергетики, що працюють на аміаку.

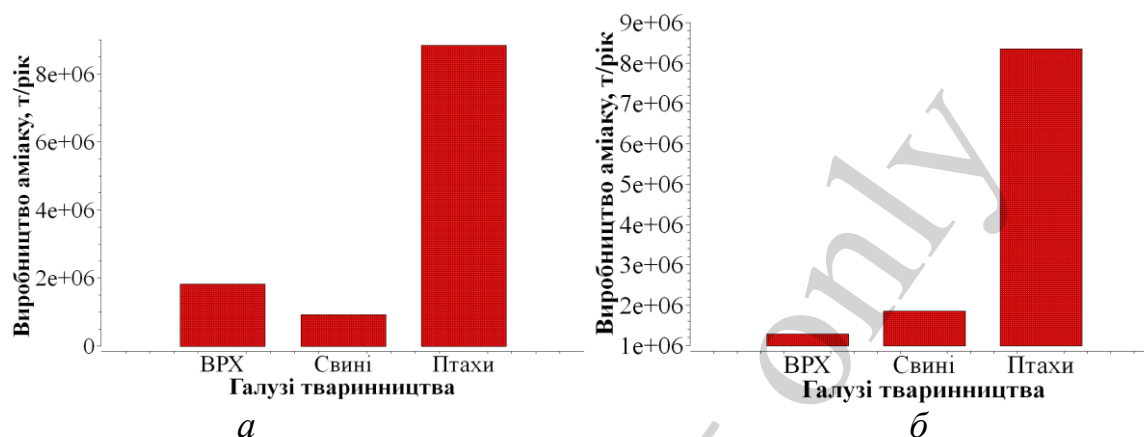


Рис. 14. Потенціал виробництва аміаку в країнах по галузях тваринництва: *а* – у США; *б* – у країнах Європи

Аміак має багато застосувань у безвуглецевій енергетиці. У серпні 2014 року команда під керівництвом Кобаяші та Ікі першою у світі застосувала турбіну, яка працювала на аміаку, для приводу генератора. Їх турбіна оптимізована для використання аміаку за допомогою додаткових лопаток турбіни, які створюють високотемпературну суміш палива під високим тиском. Команда використовує систему з максимальною вихідною потужністю 50 кВт. Спочатку їм вдалося досягти стабільної вихідної потужності 21 кВт, використовуючи суміш, що містила 30 % аміаку та 70 % гасу. До вересня 2015 року вони досягли потужності 41,8 кВт на суміші метану та аміаку. Згодом їм вдалося досягти тієї ж вихідної потужності за допомогою 100 % аміаку [33]. Разом із тим, враховуючи постійні процеси оптимізації, можливим є досягнення ще більшої потужності. Враховуючи це, можливо стверджувати, що аміак, як у суміші, так і у чистому вигляді, можливо застосовувати для роботи турбін. У 2018 році були проведені промислові випробування на двопаливній турбіні потужністю 2 МВт виробництва корпорації ІНІ, що працювала на аміаку та природному газі. Було виявлено, що робота газотурбінного двигуна стабільна у всьому діапазоні співвідношень змішування аміаку від нуля до 20 %. Ефективність згоряння перевищує 99,8 % для всіх умов випробувань [34]. Таким чином, одним із потенційних методів застосування аміаку як зеленого палива є використання його для роботи турбін.

У 2017 році японська Chugoku Electric Power Corporation успішно продемонструвала спільне спалювання вугілля з 1 % аміаку (з точки зору загального вмісту енергії) на одній з комерційних вугільних електростанцій (120 МВт).

Використання аміаку в якості палива викликає побоювання щодо збільшення викидів NOx, але під час демонстрації вдалося утримати їх у межах норми та уникнути потрапляння аміаку у вихлопні гази [35]. Таким чином, застосуванні аміаку сумісно із вугіллям на електростанціях є можливим, а викиди, що утворюються в результаті роботи таких електростанцій, не перевищують нормативів щодо вмісту окислів азоту. Японський виробник ІНІ Corporation оголосив 28 березня 2018 року, що він успішно продемонстрував спільне спалювання аміаку та вугілля у 20 %-ній паливній суміші аміаку. Відзначається, що технологію компанії можна адаптувати до існуючих котлів на вугіллі [25]. Отже, сумісне спалювання аміаку та вугілля також має потенціал до застосування. Окрім того, враховуючи, що можливим є використання існуючих котлів, що працюють на вугіллі, то це може забезпечити значне поширення такої технології.

Аміак можна використовувати в двигунах внутрішнього згорання. Виходячи із попередніх досліджень, для того, щоб аміак став життєздатним паливом для двигунів внутрішнього згорання, його необхідно змішувати з іншими видами палива як прискорювачами горіння. Для цього зазвичай вибирали двопаливний підхід [36]. Було продемонстровано, що двигуни внутрішнього згорання можуть успішно працювати на суміші аміаку/бензину [37–39] та аміаку/дизельного палива [40]. Отже, зазвичай, для роботи двигунів внутрішнього згорання, що працюють на аміаку, використовують двопаливний підхід. Двигуни, які працюють на аміаку, характеризуються відсутністю корозії, низькими втратами потужності і низькими витратами мастильних матеріалів [41–43]. Враховуючи, що автомобільний транспорт створює значне навантаження на довкілля, застосування аміаку дозволить знизити це навантаження та змінити екологічний слід від автомобільного транспорту.

У липні 2015 року дослідницька група Кіотського університету успішно продемонструвала свій твердооксидний паливний елемент, що працював безпосередньо на аміаку, потужністю 200 Вт, який на той час був «найбільшим у світі» [44]. Японський виробничий концерн ІНІ оголосив 16 травня 2018 року, що він "успішно генерував потужність класу 1 кВт" за допомогою твердооксидного паливного елемента, що працював безпосередньо на аміаку [45].

Агентство перспективних дослідницьких проектів Міністерства енергетики США продемонструвало, що аміак – це вже найдешевша і перевірена технологія для довготривалого масштабного зберігання енергії протягом більше одного дня [46]. Аміак можна використовувати у важко декарбонізованих галузях промисловості, таких як металургія та морський транспорт [47–49]. Враховуючи вищесказане, аміак має високий потенціал до використання із використанням наявної інфраструктури.

6. Обговорення результатів розробки методу виробництва аміаку для безвуглецевої енергетики

Застосування запропонованого методу має подвійний ефект – зниження АА у біореакторах, що призводить до зменшення їх інгібування, та виробництво самого аміаку. Необхідність регулювання концентрації АА під час МФ ґрунтується на його здатності інгібувати процес [17, 18, 50, 51]. І АА, і сульфід [52] можуть

пригнічувати процес, але для переробки гною АА є більш шкідливим. Токсичну дію АА пов'язують з недисоційованим аміаком. Було показано, що він дифундує через клітинні мембрани та іонізується з утворенням іонів амонію NH_4^+ , що призводить до дисбалансу рН в середині та зовні бактеріальної клітини. Це негативно впливає як на транспорт речовин, так і на активність ферментів [53]. Факторами, що контролюють інгібування процесу, є вміст сухих речовин у субстраті, НРТ, рН, температура та наявність іонів, які є антагоністами інгібуючого впливу [54]. Пригнічення процесу МФ високою концентрацією АА може призвести до значних економічних втрат під час роботи БР. Як зазначено попередньо, пропонується використовувати ФК як сорбент. У термофільному режимі доцільно використовувати ФК з концентрацією 4 моль/дм³, оскільки при цій концентрації не спостерігається ні значного зменшення об'єму внаслідок випаровування вологи, ні його збільшення через гігроскопічність кислоти [24]. Як видно з рис. 8, метод є ефективним для зменшення вмісту АА в процесі МФ.

Промисловість виробляє екстракційну ФК і термічну ФК. Екстракційну ФК отримують шляхом розкладання природних фосфатів сірчаною кислотою і відділення утвореної твердої фази (сульфату кальцію) від розчину ФК [55]. Термічну ФК виробляють електровозгонкою фосфору і його окисленням з подальшою гідратацією утвореного фосфорного ангідриду до ФК [55]. В якості сорбенту в БР можна використовувати термічну ФК або очищену екстракційну ФК.

У разі використання неочищеної екстракційної ФК, домішки реагують з аміаком, у результаті чого в осад випадають фосфати заліза, алюмінію, гіпс та ін. [56]. Щоб уникнути накопичення солей на дні резервуару з кислотою, який розташований посередині БР, не рекомендується використовувати неочищену ФК.

Під час регенерації розчину сорбенту в лабораторії, до припинення виходу газу, споживання енергії становило 111 ГДж/т. Це значення швидше наводиться не для порівняння запропонованого методу з процесом Габера-Боша, а для того, щоб показати, що цієї кількості енергії вже достатньо для виробництва аміаку.

Безумовно, можна знизити енергетичні витрати на метод, оскільки при регенерації сорбенту ставилося завдання не знизити їх за рахунок будь-яких спеціальних конструктивних рішень або підбору технологічних параметрів, а визначити її можливість.

Виходячи з особливостей вимірювання об'єму аміаку, що утворюється при нагріванні ДАФ, кількість утвореного газу дещо занижена. Зокрема, не враховувались густина сольового розчину, переміщеного з однієї ємності в іншу, рівні рідини в ємності, в яку потрапив аміак, та висота переливу сольового розчину в мірний циліндр. Отже, кількість енергії, необхідної для отримання одиниці маси аміаку, що мала місце під час дослідження, завищена.

Слід оптимізувати процес регенерації сорбенту з утворенням аміаку. Для цього необхідно враховувати температуру та час нагрівання, оскільки від цих параметрів залежить кількість енергії, витраченої на отримання одиниці маси аміаку.

Слід розглянути можливість нагрівання розчину сорбенту в середині БР вище температури МФ. Таким чином, теоретично можна збільшити концентрацію сорбенту без надходження до нього вологи. Це може привести не тільки до

збільшення швидкості сорбції аміаку з газової фази і, відповідно, до збільшення глибини видалення АА з рідкої фази, а й до збільшення концентрації отриманого ДАФ, що зменшить споживання енергії для виробництва аміаку.

При оцінці потенціалу виробництва аміаку передбачалося використання всього азоту, що міститься у посліді тварин, що неможливо. Таким чином, отримані значення характеризують можливі межі обсягів виробництва аміаку.

Разом із тим, важливо відзначити, що запропонований метод виробництва аміаку може бути застосований лише для органічних, а не мінеральних відходів. Окрім того, такі відходи повинні бути придатними для МФ та мати високий вміст азоту. В результаті досліджень встановлено, що без оптимізації у лабораторних умовах потребується 111 ГДж/т аміаку, що потребує додаткових подальших досліджень з метою зниження цього показника.

Визначення потенціалу виробництва аміаку дозволяє робити висновки про перспективність застосування такого методу у промислових умовах. Так, річний потенціал виробництва аміаку в основних галузях тваринництва в Україні становить 263610 тонн. Це можна порівняти з традиційним виробництвом аміаку в країні в 2019 році (183000 тонн). Подібна ситуація стосується й країн Європи та США.

Як видно із аналізу рис. 14, 15, найбільшу кількість аміаку у проаналізованих країнах можна отримати із птахівництва. Вірогідно подібна тенденція релевантна і для світу. Таким чином, результати із анаеробної ферментації курячого посліду із застосуванням методу вилучення аміаку [26, 27], що були проведені раніше, можуть на пряму бути використані для реалізації такої технології.

Окремим важливим питанням є використання аміаку, оскільки це новий та досить перспективний вид палива за умови його виробництва безвуглецевим шляхом. Однак його використання потребує додаткового дослідження, а його промислове використання лише починає набирати актуальності. Як було зазначено попередньо, аміак має цілу низку практичних застосувань і розвинуту інфраструктуру. Окрім того, в контексті останніх подій, зокрема що стосується інфраструктури постачання газу, то частина такої інфраструктури буде залишатись без використання або використовуватись у меншій мірі. Така інфраструктура також може бути адаптована для транспорту аміаку, отриманого безвуглецевим біологічним шляхом.

Подальша робота буде присвячена оптимізації технологічних параметрів для підвищення економічної ефективності запропонованого безвуглецевого методу виробництва аміаку.

7. Висновки

1. При розробці методу виробництва аміаку за основу було взято метод контролю концентрації АА у БР. Він полягає у видаленні АА з рідкої фази шляхом сорбції аміаку з газової фази. Сорбентом є нелетка речовина, яка знаходиться безпосередньо в апараті, але не контактує з субстратом.

2. Запропонований метод виробництва аміаку заснований на сорбції аміаку з газової фази реактора розчином МАФ. Отриманий розчин ДАФ злива-

ють з БР при досягненні рН 8,0 і нагрівають вище 70 °С, що супроводжується виділенням аміаку.

3. Під час регенерації розчину сорбенту до припинення виходу газу, споживання енергії становило 111 ГДж/т аміаку. З метою регенерації може бути використана теплова енергія когенераційної установки.

4. Використання даного методу для виробництва аміаку у промислових масштабах є можливим. У Європі і США потенціал виробництва аміаку становить до 11482651,15 і 11582169,5 тонн на рік, відповідно. Потенціал виробництва аміаку в основних галузях тваринництва в Україні становить до 263610 тонн на рік, що можна порівняти з виробництвом аміаку в країні традиційним способом. Аміак як паливо можливо використовувати як єдиний компонент палива, так і у двупаливних системах. Аміак можливо використовувати у турбінах, для прямого спалювання, зокрема у котлах, для роботи двигунів внутрішнього згорання, у твердооксидних паливних елементах та у інших апаратах та технологіях. Двигуни, які працюють на аміаку, характеризуються відсутністю корозії, низькими втратами потужності і низькими витратами мастильних матеріалів.

Література

1. 2030 climate & energy framework. European Commission. URL: https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_en
2. Reflection Paper - Towards a Sustainable Europe By 2030 (2019). European Commission. URL: https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/rp_sustainable_europe_30-01_en_web.pdf
3. Going Climate-Neutral by 2050. European Commission. URL: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/92f6d5bc-76bc-11e9-9f05-01aa75ed71a1>
4. Brouwer, K. M. (2021). Road to EU Climate Neutrality by 2050. Brussels. URL: https://roadtoclimateneutrality.eu/Energy_Study_Full.pdf
5. Submission of Japan's Intended Nationally Determined Contribution (2015). Ministry of Economy, Trade and Industry. URL: https://www4.unfccc.int/sites/ndcstaging/PublishedDocuments/Japan%20First/20150717_Japan%27s%20INDC.pdf
6. Kobayashi, H., Hayakawa, A., Somarathne, K. D. K. A., Okafor, E. C. (2019). Science and technology of ammonia combustion. Proceedings of the Combustion Institute, 37 (1), 109–133. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.029>
7. Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung (2010). München. URL: https://www.bmw.de/Redaktion/DE/Downloads/E/energiekonzept-2010.pdf?__blob=publicationFile&v=5
8. Climate Change Act 2008. URL: <https://www.legislation.gov.uk/ukpga/2008/27/contents>
9. Стратегия. Долгосрочного развития российской федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года. URL: https://economy.gov.ru/material/file/babacbb75d32d90e28d3298582d13a75/proekt_strategii.pdf

10. Hot Cities: battle-ground for Climate change. URL: https://mirror.unhabitat.org/downloads/docs/E_Hot_Cities.pdf
11. Apple commits to be 100 percent carbon neutral for its supply chain and products by 2030 (2020). Apple. URL: <https://www.apple.com/newsroom/2020/07/apple-commits-to-be-100-percent-carbon-neutral-for-its-supply-chain-and-products-by-2030/>
12. Salmon, N., Bañares-Alcántara, R. (2021). Green ammonia as a spatial energy vector: a review. *Sustainable Energy & Fuels*, 5 (11), 2814–2839. doi: <https://doi.org/10.1039/d1se00345c>
13. Researchers aim to make ammonia production 100% green. URL: <https://www.eurekalert.org/news-releases/538445>
14. Сосна, М. Х., Касым, О. Н. (2017). Основные тенденции в развитии технологии производства аммиака. *НефтеГазоХимия*, 4, 17–21. doi: <https://doi.org/10.24411/2310-8266-2017-00036>
15. Service, R. F. (2018). Ammonia – a renewable fuel made from sun, air, and water – could power the globe without carbon. *Science*. URL: <https://www.science.org/content/article/ammonia-renewable-fuel-made-sun-air-and-water-could-power-globe-without-carbon>
16. Abouelenien, F., Elsaidy, N., Nakashimada, Y. (2013). Simultaneous Ammonia removal and Methane Production from Chicken Manure under Dry Thermophilic Condition. *Journal of American Science*, 9 (10), 90–94. URL: http://www.jofamericanscience.org/journals/am-sci/am0910/011_20294am0910_90_94.pdf
17. Wang, X., Gabauer, W., Li, Z., Ortner, M., Fuchs, W. (2018). Improving exploitation of chicken manure via two-stage anaerobic digestion with an intermediate membrane contactor to extract ammonia. *Bioresource Technology*, 268, 811–814. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.027>
18. Ivanov, V., Stabnikov, V., Stabnikova, O., Salyuk, A., Shapovalov, E., Ahmed, Z., Tay, J. H. (2019). Iron-containing clay and hematite iron ore in slurry-phase anaerobic digestion of chicken manure. *AIMS Materials Science*, 6 (5), 821–832. doi: <https://doi.org/10.3934/matricsci.2019.5.821>
19. Markou, G. (2015). Improved anaerobic digestion performance and biogas production from poultry litter after lowering its nitrogen content. *Bioresource Technology*, 196, 726–730. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.067>
20. Abouelenien, F., Kitamura, Y., Nishio, N., Nakashimada, Y. (2009). Dry anaerobic ammonia–methane production from chicken manure. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82 (4), 757–764. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-009-1881-3>
21. Abouelenien, F., Fujiwara, W., Namba, Y., Kosseva, M., Nishio, N., Nakashimada, Y. (2010). Improved methane fermentation of chicken manure via ammonia removal by biogas recycle. *Bioresource Technology*, 101 (16), 6368–6373. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.071>
22. Хабибуллин, Р. Э. (1995). Исследование и разработка интенсивной биотехнологии анаэробной переработки куриного помета. Казань, 18.

23. Шаповалов, В. Б., Шаповалов, Е. Б., Жадан, С. О., Салюк, А. І. (2015). Пат. № 105080. Спосіб отримання біогазу та добрива з відходів з високим вмістом азоту. № u201505811; заявл. 12.06.2015; опубл. 10.03.2016, Бюл. № 5. URL: <https://uapatents.com/3-105080-sposib-otrimannya-biogazu-ta-dobryva-z-vidkhodiv-z-visokim-vmistom-azotu.html>
24. Салюк, А. І., Шаповалов, Е. Б., Шаповалов, В. Б., Жадан, С. О. (2016). Пат. № 114655. Спосіб одержання твердого мінерального добрива при метановій ферментації. № u 201610452; заявл. 17.10.2016; опубл. 10.03.2017, Бюл. № 5. URL: <https://uapatents.com/5-114655-sposib-oderzhannya-tverdogo-mineralnogo-dobryva-pri-metanovijj-fermentaci.html>
25. Crolus, S. H. (2018). IHI First to Reach 20% Ammonia-Coal Co-Firing Milestone. Ammonia Energy Association. URL: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/ihi-first-to-reach-20-ammonia-coal-co-firing-milestone/>
26. Салюк, А. І., Жадан, С. А., Шаповалов, Е. Б., Тарасенко, Р. А. (2017). Метановая ферментация куриного помета при пониженной концентрации ингибиторов. Альтернативная Энергетика и Экология, 4-6, 89–98. doi: <https://doi.org/10.15518/isjaee.2017.04-06.089-098>
27. Шаповалов, Є. Б., Жадан, С. О., Салюк, А. І., Котинський, А. В. (2018). Регулювання концентрації амонійного азоту при метановій ферментації курячого посліду в умовах рециркуляції рідкої фази. Наукові праці НУХТ, 24 (6), 65–72. doi: <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2018-24-6-10>
28. Pratt, P. F., Castellanos, J. Z. (1981). Available nitrogen from animal manures. California Agriculture.
29. Веденеев, А. Г., Веденеева, Т. А. (2006). Биогазовые технологии в Кыргызской республике. Бишкек: Типография "Евро", 90.
30. Brown, T. (2017). The new generation of fuel cells: fast, furious, and flexible. Ammonia Energy Association. URL: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/the-new-generation-of-fuel-cells-fast-furious-and-flexible/>
31. Bartels, J. R. (2008). A feasibility study of implementing an ammonia economy. Iowa State University. doi: <https://doi.org/10.31274/etd-180810-1374>
32. Ammonia fuel. Gencell. URL: <https://www.gencellenergy.com/gencell-technology/ammonia-fuel/>
33. Ammonia-Fueled Gas Turbine Power Generation (2017). Ammonia Energy Association. URL: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/ammonia-fueled-gas-turbine-power-generation/>
34. Ito, S., Uchida, M., Onishi, S., Kato, S., Fujimori, T., Kobayashi, H. (2018). Performance of Ammonia - Natural Gas Co-Fired Gas Turbine for Power Generation. 2018 AIChE Annual Meeting. URL: <https://www.aiche.org/conferences/aiche-annual-meeting/2018/proceeding/paper/549b-performance-ammonia-natural-gas-co-fired-gas-turbine-power-generation>
35. Crolus, S. H. (2019). The Evolving Context of Ammonia-Coal Co-Firing. Ammonia Energy Association. URL: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/the-evolving-context-of-ammonia-coal-co-firing/>

36. Brown, T. (2018). Ammonia for Power: a literature review. Ammonia Energy Association. URL: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/ammonia-for-power-a-literature-review/>
37. Grannell, S. M., Assanis, D. N., Bohac, S. V., Gillespie, D. E. (2006). The Operating Features of a Stoichiometric, Ammonia and Gasoline Dual Fueled Spark Ignition Engine. Energy Conversion and Resources. doi: <https://doi.org/10.1115/imece2006-13048>
38. Grannell, S. M., Assanis, D. N., Bohac, S. V., Gillespie, D. E. (2008). The Fuel Mix Limits and Efficiency of a Stoichiometric, Ammonia, and Gasoline Dual Fueled Spark Ignition Engine. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 130 (4). doi: <https://doi.org/10.1115/1.2898837>
39. NH3 Car. NH3CAR. URL: <http://nh3car.com/>
40. Reiter, A. J., Kong, S.-C. (2011). Combustion and emissions characteristics of compression-ignition engine using dual ammonia-diesel fuel. Fuel, 90 (1), 87–97. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.055>
41. Reiter, A. J., Kong, S.-C. (2008). Demonstration of Compression-Ignition Engine Combustion Using Ammonia in Reducing Greenhouse Gas Emissions. Energy & Fuels, 22 (5), 2963–2971. doi: <https://doi.org/10.1021/ef800140f>
42. Frigo, S., Gentili, R. (2013). Analysis of the behaviour of a 4-stroke Si engine fuelled with ammonia and hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy, 38 (3), 1607–1615. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.114>
43. Liu, R., Ting, D. S.-K., Checkel, M. D. (2003). Ammonia as a fuel for SI engine. SAE Technical Papers. doi: <https://doi.org/10.4271/2003-01-3095>
44. SIP Energy Carriers -The Innovation for Ammonia Fuel in Japan. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=5ejL65tKsGM>
45. Crolus, S. H. (2018). Direct Ammonia Fuel Cells Take Another Step Forward in Japan. Ammonia Energy Association. URL: <https://www.ammonia-energy.org/articles/direct-ammonia-fuel-cells-take-another-step-forward-in-japan/>
46. Technology. Hydrofuel. URL: <https://www.nh3fuel.com/index.php/technology/18-engine-conversions>
47. Kelly-Detwiler, P. (2020). A Key To The ‘Hydrogen Economy’ Is Carbon-Free Ammonia. Forbes. URL: <https://www.forbes.com/sites/peterdetwiler/2020/12/16/maybe-the-hydrogen-economy-will-become-the-ammonia-economy/?sh=4453f9e64936>
48. Dolan, R. H., Anderson, J. E., Wallington, T. J. (2021). Outlook for ammonia as a sustainable transportation fuel. Sustainable Energy & Fuels, 5 (19), 4830–4841. doi: <https://doi.org/10.1039/d1se00979f>
49. Hansson, J., Brynolf, S., Fridell, E., Lehtveer, M. (2020). The Potential Role of Ammonia as Marine Fuel – Based on Energy Systems Modeling and Multi-Criteria Decision Analysis. Sustainability, 12 (8), 3265. doi: <https://doi.org/10.3390/su12083265>
50. Fuchs, W., Wang, X., Gabauer, W., Ortner, M., Li, Z. (2018). Tackling ammonia inhibition for efficient biogas production from chicken manure: Status and technical trends in Europe and China. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 97, 186–199. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.08.038>

51. Shapovalov, Y., Zhadan, S., Bochmann, G., Salyuk, A., Nykyforov, V. (2020). Dry Anaerobic Digestion of Chicken Manure: A Review. *Applied Sciences*, 10 (21), 7825. doi: <https://doi.org/10.3390/app10217825>
52. Plyatsuk, L., Chernish, E. (2014). Intensification of Anaerobic Microbiological Degradation of Sewage Sludge and Gypsum Waste Under Bio-Sulfidogenic Conditions. *The Journal of Solid Waste Technology and Management*, 40 (1), 10–23. doi: <https://doi.org/10.5276/jswtm.2014.10>
53. Niu, Q., Qiao, W., Qiang, H., Hojo, T., Li, Y.-Y. (2013). Mesophilic methane fermentation of chicken manure at a wide range of ammonia concentration: Stability, inhibition and recovery. *Bioresource Technology*, 137, 358–367. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.080>
54. Салюк, А. І., Жадан, С. О., Шаповалов, Є. Б., Тарасенко, Р. А. (2016). Інгібування виробництва метану з курячого посліду амонійним азотом. *Відновлювана Енергетика*, 1, 79–83.
55. Позин, М. Е. (1974). *Технология минеральных солей: Удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот*. Л.: Химия, 792.
56. Клевке, В. Л., Поляков, Н. Н., Арсеньева, Л. З. (1956). *Технология азотных удобрений*. М., 290.